

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

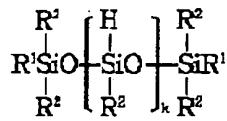
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

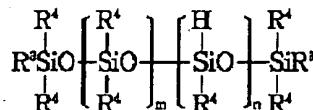
Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06100818
 PUBLICATION DATE : 12-04-94



I

APPLICATION DATE : 17-09-92
 APPLICATION NUMBER : 04273846



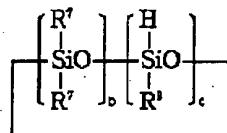
II

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;



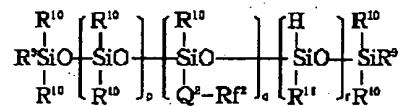
III

INVENTOR : OKAMI TAKEHIDE;
 INT.CL. : C09D 11/10 C08K 3/04 C08L 83/05
 C08L 83/06 C08L 83/08 C09D 11/00
 H01B 1/22



IV

TITLE : CONDUCTIVE INK COMPOSITION
 RESISTANT TO OIL AND FAT AND
 CONTACT MEMBER



V

ABSTRACT : PURPOSE: To improve the adhesion to an insulating silicone rubber by compounding two specific organopolysiloxanes, organohydrogenpolysiloxanes, platinum or a platinum compd., a particulate conductive carbon, and a solvent.

CONSTITUTION: This conductive ink compsn. contains an organopolysiloxane which has a viscosity at 25°C of 100cSt or higher and at least two alkenyl groups directly bonded to Si atoms in the molecule and in which at least 30% of all the org. groups except the alkenyl groups are Q¹-Rf¹ groups [wherein Rf¹ is a 1-20C perfluoroalkyl (ether) group; and Q¹ is a divalent hydrocarbon group], organohydrogenpolysiloxanes comprising organohydrogenpolysiloxanes of formulae I, II, III, and IV and/or an organohydrogenpolysiloxane of formula V and having at least two Si-H bonds in the molecule, platinum or a platinum compd., a particulate conductive carbon, and a polysiloxane having at least one Si-H bond and an alkoxy group and/or an epoxy group in the molecule.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100818

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 9 D 11/10
C 0 8 K 3/04
C 0 8 L 83/05
83/06
83/08

識別記号 P T V
7415-4 J
L R X
8319-4 J
L R Z
8319-4 J

F I

技術表示箇所

(2)

審査請求 未請求 請求項の数3(全16頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-273846

(22) 出願日 平成4年(1992)9月17日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 岡見 健英

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

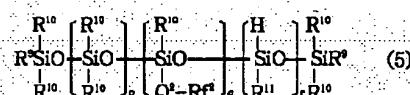
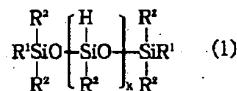
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 耐油脂性導電インク組成物及び接点部材

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 各種絶縁体基材、特に絶縁性シリコーンゴムとの密着性、接着性に優れ、人脂等の脂の浸透防止効果に優れた接点部材として好適な耐油脂性導電インク組成物の提供。

【構成】 (a) 一分子中にS-I原子結合アルケニル基を2個以上有し、かつS-I原子に結合したアルケニル基以外の有機基のうちの30%以上が-Q¹-R f¹基(R f¹はC1~20のバーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基、Q¹は二価の炭化水素基である)で示される基であるポリシロキサン、(b) 一分子中にS-I原子結合H原子を2個以上有し、かつ式(1)、(4)等で示されるポリシロキサンと式(5)で示されるものとのいずれか一方又は両方の混合物、

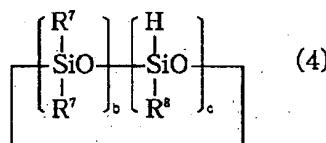
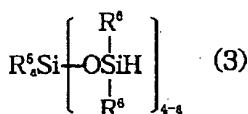
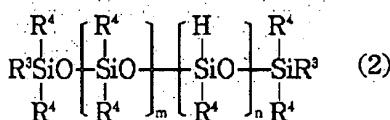
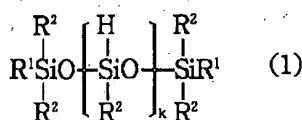


(式中R¹、R²はH、アルキル基又はフェニル基、R³、R⁴、R¹⁰、R¹¹はアルキル基又はフェニル基、R f²はバーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基、Q²は二価の炭化水素基、kは3~10、bは0、1、2、cは2~5、p、q、rは正の整数で、かつq/(p+q+r)>0.5であるが、r=1のときR²はHである。)、(c) Pt又はPt化合物、(d) 导電性炭素粒子、(e) S-I原子結合H原子を1分子中に1個以上有し、かつアルコキシ基又はエボキシ基を少なくとも1個有するポリシロキサン、(f) 溶剤を配合する。

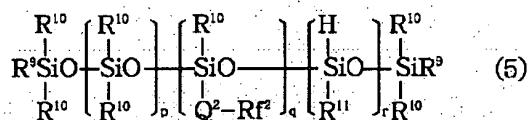
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有し、かつケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基のうちの30%以上が-Q¹-Rf¹基(但し、Rf¹は炭素原子数1~20のパーフロアルキル基又はパーフロロアルキルエーテル基、Q¹は二価の炭化水素基である)で示される基である25℃における粘度が100センチストークス以上のオルガノポリシロキサン、(b) 一分子中にケイ素原子に結合する。

[オルガノハイドロジエンポリシロキサン I]



[オルガノハイドロジエンポリシロキサン II]



(但し、式中R¹, R³, R⁴はそれぞれ水素原子又は炭素原子数1~8のアルキル基又はフェニル基、R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹はそれぞれ炭素原子数1~8のアルキル基又はフェニル基、Rf¹は炭素原子数1~20のパーフロロアルキル基又はパーフロロアルキルエーテル基、Q²は二価の炭化水素基である。kは3~10の整数、m, nはそれぞれm+nが3~10となる正の整数であるが、n=1のときR³は水素原子である。a, bはそれぞれ0, 1又は2の数、cは2~5の数である。また、p, q, rはそれぞれ正の整数で、かつq/(p+q+r)>0.5であるが、r=1のときR⁹は水素原子である。) (c) 白金又は白金化合物、(d) 导電性炭素粒子、(e) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1個以上有し、かつアルコキシ基及びエポキシ基から選ばれる基の少なくとも1個を有するオルガノポリシロキサン、(f) 溶剤を配合してなることを特徴とする耐油脂性導電インク組成物。

【請求項 2】 絶縁性シリコーンゴム成形体上に請求項1記載の耐油脂性導電インク組成物による導電層が印刷形成されてなる接点部材。

【請求項 3】 硬化した絶縁性シリコーンゴム成形体に請求項1記載の未硬化の耐油脂性導電インク組成物を塗

*合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、かつ下記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサンより選ばれるオルガノハイドロジエンポリシロキサン Iと下記一般式(5)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン IIとのいずれか一方又は両方の混合物。

【化1】

30 布した後、加熱硬化することにより、導電性シリコーンゴムからなる導電層が絶縁性シリコーンゴム成形体上に形成された請求項2記載の接点部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電卓、パーソナルコンピューター、電話機等のOA機器類のキーボードなどの接点部材の製作に好適に使用できる耐油脂性導電インク組成物及び接点部材に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、電卓、パーソナルコンピューター、電話機等のOA機器類のキーボードなどの接点部材を製作する場合は、プラスチック、シリコーンゴム等の絶縁体内にカーボンブラック等の導電性粒子を含有する導電性シリコーンゴム硬化物を埋め込んで成形する方法や、上記絶縁体上に導電性シリコーンゴム硬化物を張りつけたりする方法が採られている。

【0003】しかし、これら方法は導電性シリコーンゴム組成物を先に硬化させた後、打ち抜きなどにより接点部材(通称「豆」)を製造し、絶縁体の必要部に埋め込み成形又は張りつける必要があるので、キーボードの

ように接点数が多い場合や、接点の形状が例えば馬蹄形或いは中央に穴が開いている長方形などの複雑な形状の場合、成形が非常に困難である上、不良品の発生率が高いという欠点がある。

【0004】このような導電性シリコーンゴム硬化物を絶縁体に埋め込み或いは張りつける方法に対し、特公昭61-34982号公報では非導電性シリコーンゴムとカーボンブラックを配合した導電性シリコーンゴムとを一体化させる方法を提案している。しかし、その一体化方法は、カーボンブラックを配合した導電性シリコーンゴム組成物をまず硬化させ、この硬化層にカーボンブラック無配合の非導電性付加硬化型シリコーンゴム組成物の層を形成し、これを硬化して一体化させるもので、このように先にカーボンブラック配合導電性シリコーンゴム組成物を硬化させ、その後この硬化層に対してカーボンブラック無配合のシリコーンゴム組成物を硬化させるという硬化順序を採用しないと両者が一体化し難いものであり、最初にカーボンブラック無配合の非導電性シリコーンゴム硬化層を形成し、次にその上にカーボンブラック配合導電性シリコーンゴム組成物の層を形成し、硬化、一体化させることは困難である。

【0005】一方、導電性シリコーンゴム硬化物の代わりに導電性インク組成物を使用して上記キーの接点部分を形成する方法も考えられる。しかし、導電性インク組成物を使用すると上述のような問題は解決できるものの、非エラストマー系の導電性インク組成物は接着後の接点部分にクラックが入り易いという問題がある。また、エラストマー系の導電性インク組成物の中でもシリコーンエラストマー系のものは種々の絶縁基材との密着性、接着性が良好であるが、非シリコーンエラストマー系のものについては、絶縁基材がシリコーンゴム硬化物であると、接着しなかったり、密着性、接着性が悪いという欠点がある。

【0006】更に近年、OA機器類のキーのボードを使用中に次第に脂がキーのボードに浸透し、その接点部にブリードして抵抗値が上昇するため機能障害を起こすという現象がしばしば発生しており、この現象の改善が望まれている。

【0007】そこで、この対策のためにキー自体をプラスチック化したり、キーと導電部材との間にレジンやフ

ロロシリコーンゴムのバリヤー層を設けたりする試みがなされているが、このような処理は工程増につながるため実用には至っていないのが現状である。

【0008】このため、種々のOA機器類のキーのボード等の接点部材の製作に幅広く使用することができる人脂対策面でも満足し得るシリコーンエラストマー系導電性インク組成物の開発が望まれている。

【0009】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、各種絶縁基材、特に絶縁性シリコーンゴムとの密着性、接着性に優れ、これら基材上に硬化順序に制限なく生産性良好導電パターンを形成できる上、人脂等の油脂の浸透防止効果に優れ、このためキーのボード等の接点部材の製作に好適に使用することができる耐油脂性導電インク組成物及び該組成物を用いて形成した接点部材を提供することを目的とする。

【0010】

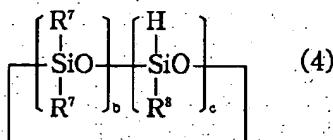
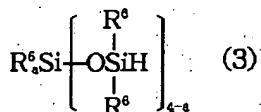
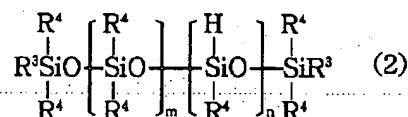
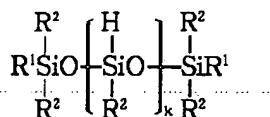
【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため観察検討を重ねた結果、(a) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有し、かつケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基のうちの30%以上が $-Q^1-R^f_1$ 基(但し、 R^f_1 は炭素原子数1~20のパーコロアルキル基又はパーコロアルキルエーテル基、 Q^1 は二価の炭化水素基である)で示される基である25℃における粘度が1.00センチストークス以上のオルガノポリシロキサン、(b) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、かつ下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサンから選ばれるオルガノハイドロジエンポリシロキサンIと下記一般式(5)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサンIIとのいずれか一方又は両方の混合物、(c) 白金又は白金化合物、(d) 導電性炭素粒子、(e) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1個以上有し、かつアルコキシ基及びエボキシ基から選ばれる基の少なくとも1個を有するオルガノポリシロキサン、及び(f) 溶剤を配合した耐油脂性導電インク組成物は、上述した問題点を解決し得ることを見出した。

【0011】

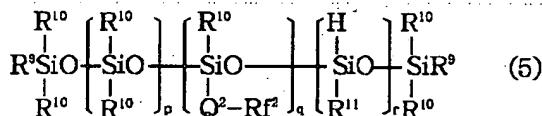
【化2】

5

〔オルガノハイドロジエンポリシロキサンI〕



〔オルガノハイドロジエンポリシロキサンII〕



(但し、式中 R^1, R^3, R^9 はそれぞれ水素原子又は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基又はフェニル基、 $R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}$ はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基又はフェニル基、 R^f は炭素原子数 1 ~ 20 のバーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基、 Q^2 は二価の炭化水素基である。 k は 3 ~ 10 の整数、 m, n はそれぞれ $m+n$ が 3 ~ 10 となる正の整数であるが、 $n=1$ のとき R^3 は水素原子である。 a, b はそれぞれ 0, 1 又は 2 の数、 c は 2 ~ 5 の数である。また、 p, q, r はそれぞれ正の整数で、かつ $q/(p+q+r) > 0.5$ であるが、 $r=1$ のとき R^9 は水素原子である。)

【0012】即ち、オルガノポリシロキサン、架橋剤、白金化合物系付加反応触媒、導電性炭素粒子等を含有する導電性インク組成物に、主剤のオルガノポリシロキサンとして上述したバーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基含有のフルオロシリコーンを配合することにより、各種絶縁体基材、特に絶縁性シリコーンゴムとの密着性、接着性に優れている上、人脂等の油脂の浸透防止効果に優れた耐油脂性導電性インク組成物が得られ、この組成物をキーボード等の接点部材として使用した場合、キーボード接点部への脂のブリードを抑えて機能障害の発生を面倒な処理を行うことなく予防し得ることを見出した。また、本発明組成物は、例えは基材を予め硬化させた絶縁性シリコーンゴム層に塗布して硬化させたり、或いは未硬化の絶縁性シリコーンゴム層に塗布して両者を同時に加熱硬化させることで、絶縁性シリコーンゴム層と導電性シリコーンゴム層とを一体化形成せることができあり、更に、スクリーン印刷法等を採用して各種の複雑な導電パターンを有するキーボード等の接点部分を簡単に形成させることができることを

20 知見し、本発明をなすに至った。

【0013】従って、本発明は、

- (a) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を 2 個以上有し、かつケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基のうちの 30% 以上が $-Q^1 - R^f$ 基（但し、 R^f は炭素原子数 1 ~ 20 のバーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基、 Q は二価の炭化水素基である）で示される基である 25°C における粘度が 1.00 センチストークス以上のオルガノポリシロキサン
- (b) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、かつ上記オルガノハイドロジエンポリシロキサン I と上記オルガノハイドロジエンポリシロキサン I とのいずれか一方又は両方の混合物

(c) 白金又は白金化合物

(d) 導電性炭素粒子

- (e) ケイ素原子に結合した水素原子を 1 分子中に 1 個以上有し、かつアルコキシ基及びエポキシ基から選ばれる基の少なくとも 1 個を有するオルガノポリシロキサン

(f) 溶剤

40 を配合してなる耐油脂性導電インク組成物、並びに、絶縁性シリコーンゴム成形体上に上記耐油脂性導電インク組成物の導電層が印刷形成されてなる接点部材、及び硬化した絶縁性シリコーンゴム成形体に未硬化の耐油脂性導電インク組成物を塗布した後、加熱硬化せることにより、導電性シリコーンゴムからなる導電層が絶縁性シリコーンゴム成形体上に形成された上記接点部材を提供する。

【0014】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の耐油脂性導電インク組成物は、オルガノポリシロキサン、その架橋剤としてのオルガノハイドロジ

エンボリシロキサン、白金又は白金化合物、導電性炭素粒子、接着性向上剤としてのオルガノポリシロキサン及び溶剤を含有するものである。

【0015】本発明の耐油脂性導電インク組成物の第一必須成分は、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基のうちの30%以上が-Q¹-Rf¹基(但し、Rf¹は炭素原子数1~20のパーフロロアルキル基又はパーフロロアルキルエーテル基、Q¹は二価の炭化水素基である)で示される基である25°Cにおける粘度が100c_s以上のオルガノポリシロキサンである。

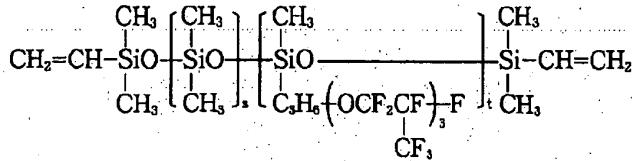
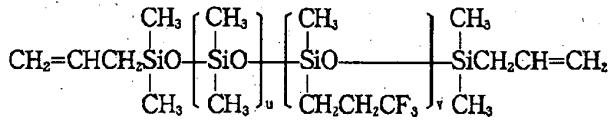
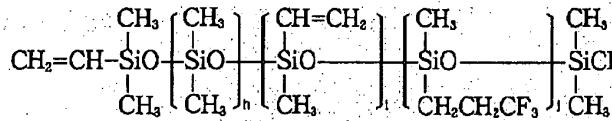
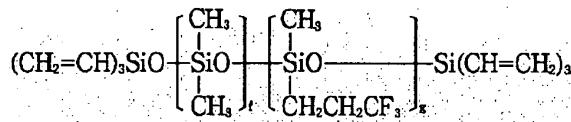
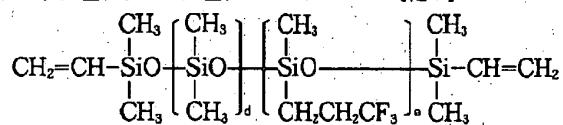
【0016】ここで、主剤となる上記オルガノポリシロキサンは、アルケニル基として例えばビニル基、アリル基、メタクリル基、ヘキセニル基等を含むことができる。またケイ素原子に結合したその他の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル*

*基、またトリフルオロプロピル基やF(CF(CF₃))₂O₃-C₃H₆-基等の-Q¹-Rf¹基(但し、Rf¹は炭素原子数1~20のパーフロロアルキル基又はパーフロロアルキルエーテル基、Q¹は二価の炭化水素基である)で示される基などの炭素数1~20、特に1~15の1価の炭化水素基が挙げられ、かつこの有機基のうちの30%以上、特に30~70%が-Q-Rf基である。この含有割合が30%に満たないと油脂により膨潤して接点不良をおこす場合がある。更に、上記オルガノポリシロキサンは、25°Cにおける粘度が10.0c_s以上、好ましくは400~100,000c_sであることが必要である。

【0017】このようなオルガノポリシロキサンとして、具体的には下記のものを例示することができる。

【0018】

【化3】



(但し、上記式中d, e, f, h, u, sはそれぞれ0以上の整数、m, g, i, j, v, tはそれぞれ正の整数であり、かつe/(2d+4+e)>0.3、g/(2f+g)>0.3、j/(2h+4+i+j)>0.3、v/(2u+4+v)>0.3、t/(2s+4+t)>0.3である。)

【0019】なお、上述したオルガノポリシロキサンは、一部が分枝した構造であってもよい。また、これらのオルガノポリシロキサンは、単独で使用しても又は2種以上の混合物であってもよい。

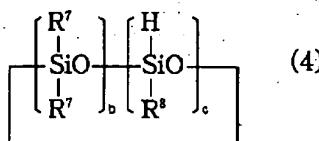
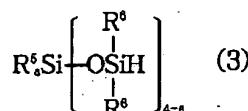
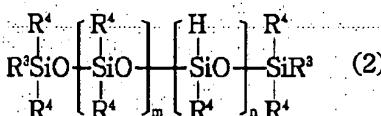
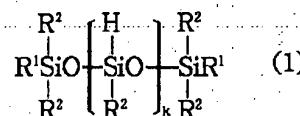
【0020】次に、第二必須成分としてのオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、第一成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと相溶すると共に、このオルガノポリシロキサン分子中のアルケニル基と反応し、架橋剤として作用するものであり、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上有し、かつ下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサンから選ばれる1種又は2種以上のオルガノポリシロキサン(I)と、下記一般式

(5)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサ

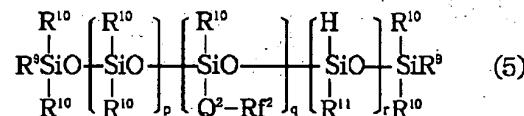
ン(I I)とのいずれか一方又は両方の混合物である。 *【化4】

【0021】 *

[オルガノハイドロジエンポリシロキサンI]



[オルガノハイドロジエンポリシロキサンII]



(但し、式中 R^1, R^3, R^9 はそれぞれ水素原子又は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基又はフェニル基、 $R^2, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}$ はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基又はフェニル基、 Rf^2 は炭素原子数 1 ~ 20 のバーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基、 Q^2 は二価の炭化水素基である。 k は 3 ~ 10 の整数、 m, n はそれぞれ $m+n$ が 3 ~ 10 となる正の整数であるが、 $n=1$ のとき R^3 は水素原子である。 a, b はそれぞれ 0, 1 又は 2 の数、 c は 2 ~ 5 の数である。また、 p, q, r はそれぞれ正の整数で、かつ $q/(p+q+r) > 0.5$ であるが、 $r=1$ のとき R^9 は水素原子である。)

【0022】この場合、上記オルガノハイドロジエンポリシロキサンは、いずれも第一成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンに溶解する必要がある。このため、上記オルガノハイドロジエンポリシロキサン(I)

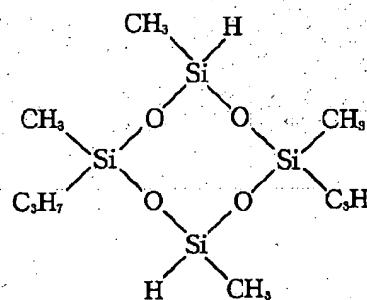
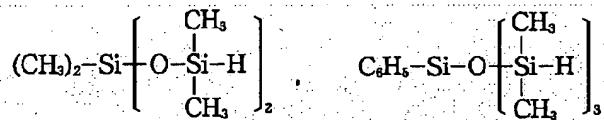
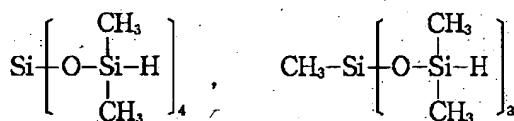
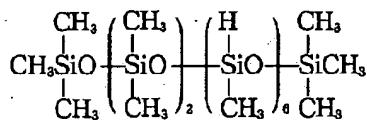
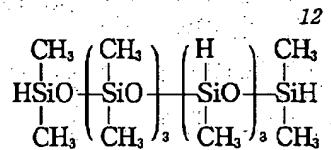
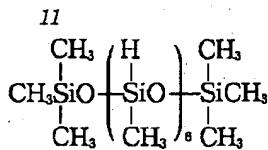
は分子の長さ、即ち $k, m+n$ がそれぞれ 3 ~ 10 であることが必要であり、また上記オルガノハイドロジエンポリシロキサン(I I)においては、バーフロロアルキル基又はバーフロロアルキルエーテル基を含有するシリコン単位 q が全体の 50% 以上であること、即ち $q/(p+q+r) > 0.5$ となることが必要である。 $k, m+n$ がそれぞれ 10 を超えたり、 $q/(p+q+r) < 0.5$ より小さないと、第一成分への溶解性が低下し、インク組成物が分離したり、硬化物の物性が低下したりする現象が見られる。

【0023】このようなオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、直鎖状、分枝状、環状のいずれの構造であってもよく、具体的には下記に示すものを例示することができる。

【0024】

【化5】

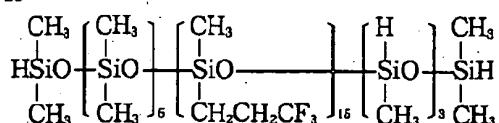
(7)



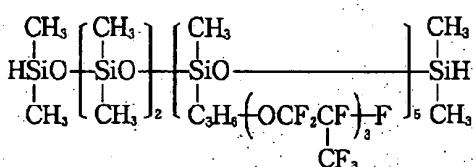
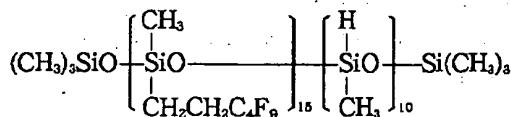
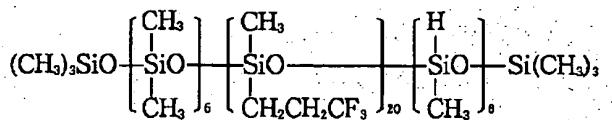
【0025】

30 【化6】

13



14



【0026】このオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、前記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンに含まれるアルケニル基1個当たり、ケイ素原子に結合した水素原子を0.5~30個、特に5~20個供給するのに十分な量とすることが好適である。

【0027】第三必須成分の白金又は白金化合物は付加反応用触媒であり、硬化促進剤として作用する。この白金又は白金化合物系触媒としては、例えば白金黒、アルミナ、シリカなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体等を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0028】これらの触媒の使用にあたっては、それが固体触媒であるときには分散性をよくするために細かく碎いたり、その担体を粒径が小さかつて表面積が大きいものとすることが好ましい。また、塩化白金酸又は塩化白金酸とオレフィンとの錯体については、これらをアルコール、ケトン、エーテル又は炭化水素系などの溶剤に溶解して使用することが望ましい。

【0029】これら触媒の使用量は、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るために、次のような割合で使用することが好適である。即ち、アルコール変性又はビニルシロキサン変性塩化白金酸のようにシロキサン成分と相溶す

るものについては、前記両オルガノポリシロキサンの合計量に対して0.1~10.0 ppm(白金換算)、また白金黒等の固体触媒については、2.0~5.0 ppm(白金換算)の範囲とするのがよい。

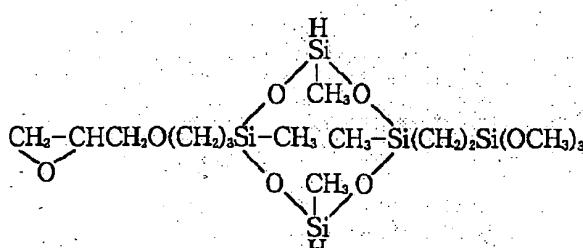
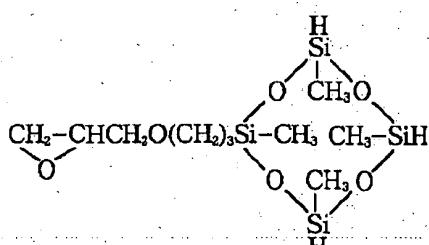
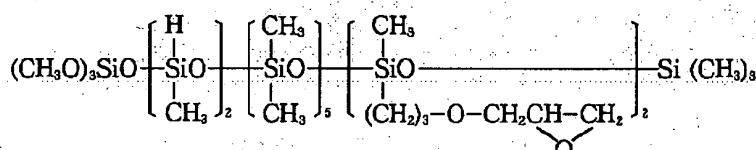
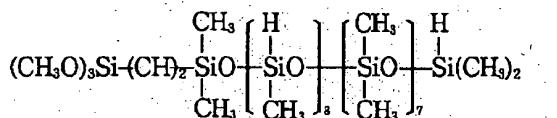
【0030】本発明組成物の第四必須成分の導電性炭素粒子としては、通常導電性ゴム組成物に使用されている従来公知のものを使用することができ、具体的にはコンチネックスCF(コンチネンタルカーボン社製)、バルカンC(キャボット社製)等のコンダクティブファーネスブラック(CF)、コンチネックスSCF(コンチネンタルカーボン社製)、バルカンSC(キャボット社製)等のスーパーコンダクティブファーネスブラック(SCF)、旭HS-500(旭化成社製)、バルカンXC-72(キャボット社製)等のエクストラコンダクティブファーネスブラック(XCF)、コウラックSL(デグッサ社製)等のコンダクティブチャンネルブラック(CC)、電化アセチレンブラック、電化ブラックHS-100(電気化学工業社製)等のアセチレンブラック、1500°C程度の高温で熱処理されたファーネスブラックやチャンネルブラック、更にはファーネスブラックの一種であるケッヂエンブラックEC(アクゾ社製)などを挙げることができる。

【0031】なお、導電性炭素粒子は、イオウ含有量が多いと、導電性インク組成物を付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物とした場合、長期保存した際に白金又

は白金化合物系触媒の触媒毒となり、組成物の硬化性を悪化させる場合があるので、比較的イオウ分の少ないもの、特にアセチレンブラック系のものが好適に使用される。また、導電性炭素粒子の比表面積は適宜選択され、特に制限されないが、通常 $2 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが使用し得る。

【0032】上記導電性炭素粒子の配合量は、適宜選定され、特に制限されないが、主剤のオルガノポリシロキサン100部（重量部、以下同様）に対して50～200部、特に80～150部とすることが好ましい。50部に満たないと片面オープン系の硬化系（コーティング、スクリーン印刷法等）では硬化物の表面層にシリコーン絶縁層が形成されやすく、表面抵抗が増大して実質的に所望の導電性が得られない場合があり、200部を超えると配合操作が困難になるだけでなく、バインダーのシロキサン分が減少するため硬化物の摩耗性が低下し、実用に供しない場合がある。

【0033】本発明の導電性インク組成物には、上述し*



【0035】これらは、用途に応じて適宜重合度等を増大させて使用することも可能である。

【0036】上述したオルガノポリシロキサンは、本発明の主剤となるオルガノポリシロキサン100部当たり0.5～20部、特に1～10部の割合で使用すること

*た成分に加え、第五必須成分としてケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1個以上有し、更にアルコキシ基及びエポキシ基の少なくとも1種を有するオルガノポリシロキサンを配合するもので、このオルガノポリシロキサンを配合することにより、接着性を顕著に向上させることができるとなる。このオルガノポリシロキサンは、導電性インク組成物が適用される基材に対して自己接着性を向上させるよう作用するものである。このようなオルガノポリシロキサンとしては、例えば特公昭53-21026号公報に開示のアルコキシシロキシ基を有するもの、特公昭53-13508号公報に開示のエポキシ含有炭化水素基を有するもの、特公昭59-5219号公報に開示のアルコキシシロキシ基及びエポキシ含有炭化水素基を有するもの等が好適に使用される。更に具体的には、これに限定されるものではないが、次のケイ素化合物を例示することができる。

【0034】

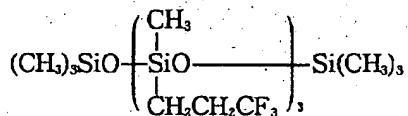
【化6】

【0037】本発明の導電性インク組成物には、その粘度を調製し、作業性を改善するため、第六必須成分として溶剤を配合する。

【0038】この溶剤としては、揮発性有機化合物が好

17

適に使用され、付加反応の触媒毒になるもの、脱水反応を起こすもの及び分子内にアルケニル基を有して架橋バランスを崩す有機化合物を除けばフルオロシリコンを溶解し得る全ての揮発性有機化合物を使用することができる。揮発性有機化合物として具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*t*-ブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類、フラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、1-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、アニソール等のエーテル類、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラキス(トリフルオ*



(6)

【0040】上記溶剤の使用量は、適宜選定されるが、主剤のオルガノポリシロキサン100部に対して3~200部、特に200~1000部とすることが好ましい。

【0041】更に、本発明組成物には、接着性をより向上させるために接着効果を高める化合物として例えばト

*ロブロビル) - 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、下記式(6)で示される化合物等の鎖状シロキサン、四塩化炭素、バーカロエチレン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類、オクタフルオロプロパン等のフッ素化炭化水素類などが例示され、これら溶剤は一種類を単独で又は2種類以上を混合して使用することができる。

【0039】

【化7】

【0042】

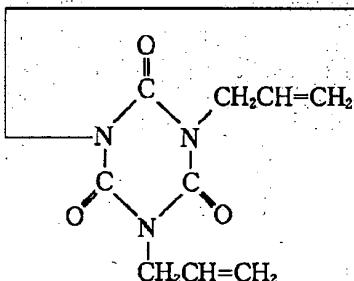
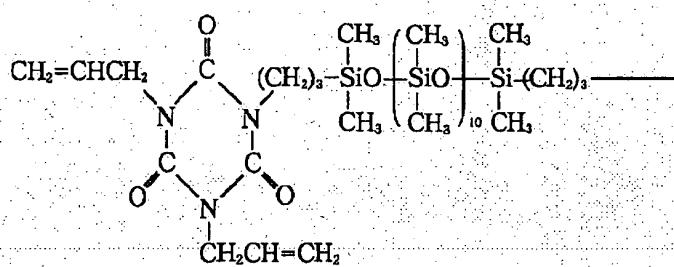
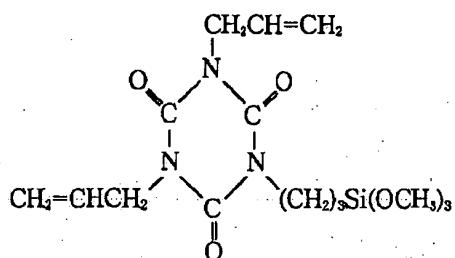
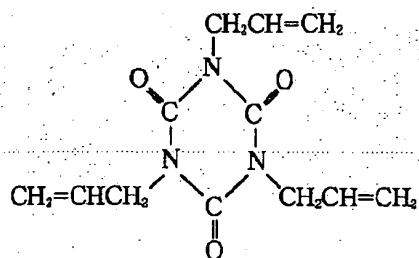
【化8】

(11)

特開平6-100818

19

20



【0043】

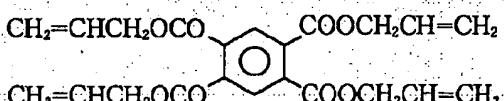
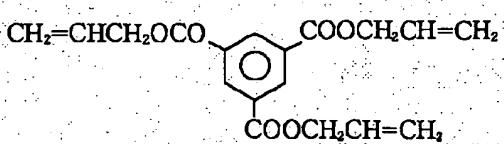
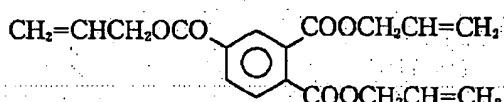
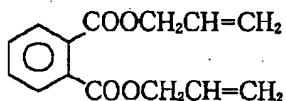
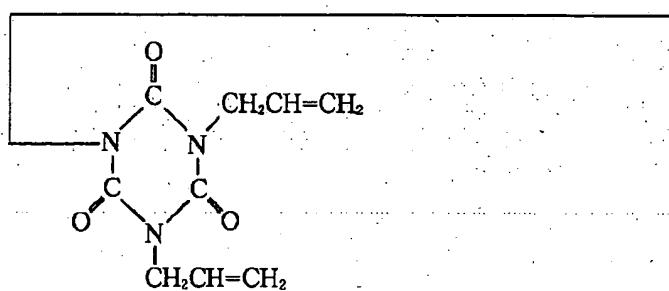
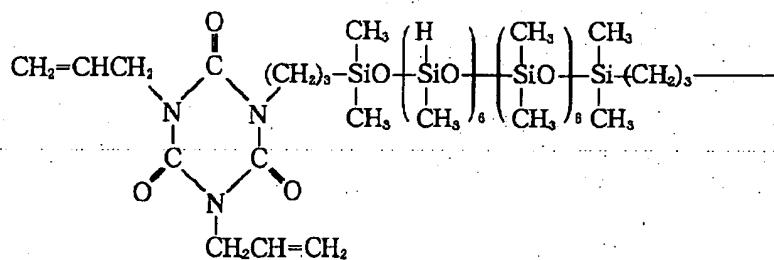
【化9】

(12)

特開平6-100818

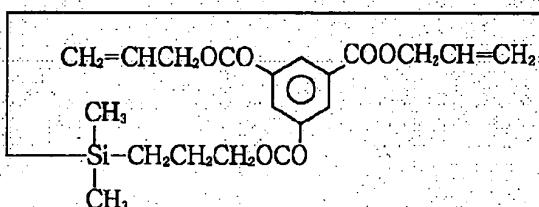
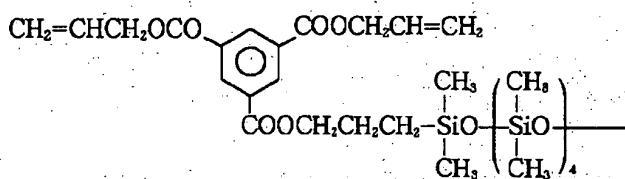
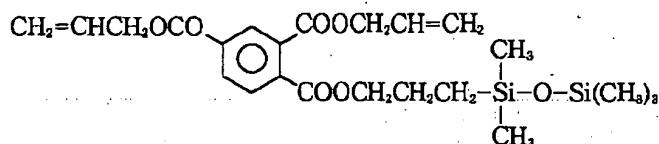
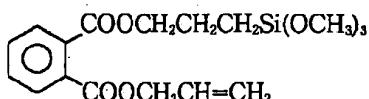
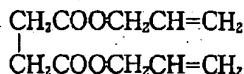
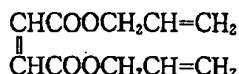
21

22



【0044】

【化10】



【0045】なお、上記化合物の配合量は特に制限されないが、主剤のオルガノポリシロキサン1.00部に対して0.5~3部とすることが好ましい。

【0046】また、硬化物の強度を補強するため、本発明組成物には特公昭38-26771号、同45-94476号公報に開示されているS₁O₂単位、CH₂=CH(R'₂)-S₁O_{0.5}単位及びR'₃-S₁O_{0.5}単位(R'は不飽和脂肪族基を含まない1価の炭化水素基)を含む樹脂構造のオルガノポリシロキサンを添加することができる。なお、上記オルガノポリシロキサンの添加量は別に制限されないが、主剤のオルガノポリシロキサン1.00部に対して30部以下の割合で使用することが好ましい。添加量が30部を超えると経済的に不利になるばかりでなく、硬化後のゴムが硬くなり、もろくなる場合がある。

【0047】更に、組成物の硬化速度を制御する目的で特公昭48-10947号に開示されているCH₂=CHR'S₁O単位(R'は上記と同じ)を含むオルガノポリシロキサン、米国特許第3445420号明細書に開示されたアセチレン化合物及び米国特許第3532650

号明細書に開示された重金属のイオン性化合物等を配合することができる。また、硬化物の耐熱衝撃性、可とう性等を向上させるために無官能のオルガノシロキサンを配合することもできる。

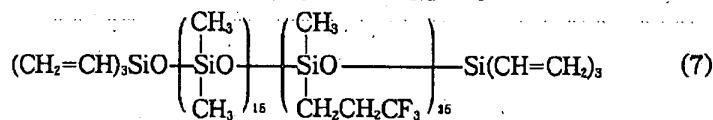
【0048】また、その他の任意成分、例えばベンガラ、黒ベンガラ、酸化セリウムなどや耐熱向上剤、ベンゾトリアゾール、炭化亜鉛、炭酸マンガンなどの難燃性付与剤、アセチレン系化合物などの付加反応制御剤、発泡剤等も適宜配合することができる。

【0049】本発明の導電性インク組成物の製造法は特に制限されず、上記成分を練り合わせることにより製造することができる。

【0050】本発明の導電性インク組成物は、各種の電気絶縁抵抗体からなる基材上に塗布し、硬化してキーード等の接点部材の製作などに用いることができるが、この場合、電気絶縁抵抗体としては、体積抵抗1.0¹⁰Ω·cm以上のものが好適に使用される。更に、その性状は樹脂状のものでも弾性体であってもよく、このような電気絶縁抵抗体として具体的には、樹脂状のものとして例えばABS樹脂、PET樹脂、アクリル樹脂、ポリカ

25

一ポネート樹脂、PBT樹脂、PPS樹脂等の熱可塑性樹脂、エボキシ樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。基剤が硬い樹脂状のもの場合には、導電性シリコーンゴムの厚みが約0.5~3mmのものが好ましい。この厚みが0.5mm未満であると、例えばキーボード等の製作において、キーを押した時の感触が悪いのみでなく、基板と導電性シリコーンゴムとの界面に大きな歪みがかかり、接着耐久性に問題が生じる場合があり、3mmを超えるものを塗布する場合には、工業的に困難であるばかりでなく経済的にも不利となる場合がある。また、弾性体としての基材にはシリコーンゴムの他、各種合成ゴムも挙げられるが、特にキーボード等の製作においては、電気絶縁性及び耐久性の点からシリコーンゴムが望ましく用いられ、このシリコーンゴムの成形体上の接点部位となる部分に上記導電性インク組成物をスクリーン印刷法等の適宜な印刷法により適宜なパターンに厚さ(通常5~50.0μm程度)に塗布し、硬化させることによりキーボード等を作成することができる。この場合、本発明の組成物によれば、カーボンブラックを含まない絶縁性シリコーンゴム硬化物に対し導電性シリコーンゴム組成物からなるインク組成物を塗布し、硬化させることができる。また、このように絶縁性シリコーンゴム組成物を予め硬化させ、アフターキュアして硬化を完成させた後、本発明の耐油脂性導電インク組成物を塗布して加熱硬化させてもよいが、特に本発明組成物は基材としての絶縁性シリコーンゴム組成物との密着性、接着性が良好であり、それ故、絶縁性シリコーンゴム組成物からなる基材(1次キュアさせた成形物)上へ本発明の導電性インク組成物を塗布した後、両者をアフターキュアして硬化接着を同時に行うことも可能である。このように上記基材上へ本発明の耐油脂性導電インク組成物を塗布、加熱硬化させると、導電性シリコーンゴム層と絶縁性シリコーンゴム層とが一体化されたシリコーンゴム製品を得ることができる。なお、絶縁性シリコーンゴム成形体上に本発明の組成物の硬化層*



*【0055】混練後、塩化白金酸のオクタノール溶液(白金量として2重量%品)を0.15部、エチニルシクロヘキサノール0.30部、トリアリルイソシアヌレート1.0部を添加し、混練した。次に、これを三本ロールにかけて混合した後、メチル-n-ブチルケトン50.0部、下記式(8)で示される架橋剤15.5部及び

26

*を形成する場合、必須ではないが、必要によりプライマーを使用することができる。

【0051】

【発明の効果】本発明の耐油脂性導電インク組成物は、各種絶縁体基材、特に絶縁性シリコーンゴムとの密着性、接着性に優れている上、得られる硬化物の耐摩耗性に優れている。更に本発明組成物は、キーボードの接点部材として用いるとき基剤が絶縁性シリコーンゴムの場合にキーの表面より浸入してくる油脂類(人脂等)をパリヤーする働きがあり、接点部の導電性を低下させることができないため、OA機器類のキーの寿命を著しく延長することができる。このため、本発明組成物はキーボード等の接点部材の製作に好適に用いられ、特に絶縁性シリコーンゴム成形体上に本発明組成物の導電層が印刷形成された接点部材は、スクリーン印刷等の手法で複雑な導電パターンを有するキーボード等の接点部分を簡単に形成でき、この場合本発明の組成物は、予め硬化させた絶縁性シリコーンゴム成形体上に塗布し、硬化させても、1次硬化のみの絶縁性シリコーンゴム成形体上に塗布し、両者を同時に硬化させても密着性に優れた導電接点層を有する接点部材を得ることができ、生産効率の点でも優れているものである。

【0052】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。また、粘度は25°Cにおける値を示す。

【0053】【実施例1】下記式(7)で示され、両末端がトリビニルシリル基で封鎖されたトリフルオロプロピル基含有のオルガノポリシロキサン(粘度400c.s)100部と比表面積3.0m²/gのアセチレンブラックHS-100(電気化学社製)70部を加え、混練した。

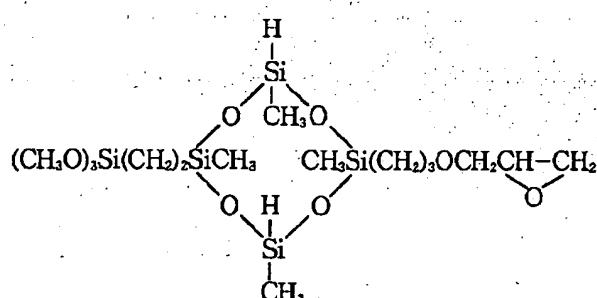
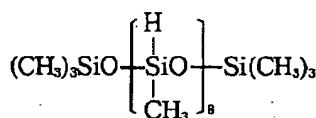
【0054】

【化11】

40 接着助剤としての下記式(9)で示される化合物5.0部を混合した溶液に加えて溶解させ、導電性インク組成物1を調製した。

【0056】

【化12】



【0057】得られた導電性インク組成物IをPETフィルム上へバーコーターで塗布し、30分風乾後、120℃で60分加熱・硬化させ、ゴム協会標準規格（「導電性ゴム及びプラスチックスの体積抵抗率試験方法」2301-1969）で試験をしたところ、厚さ0.02mmで体積抵抗率1,100Ω·cmであった。

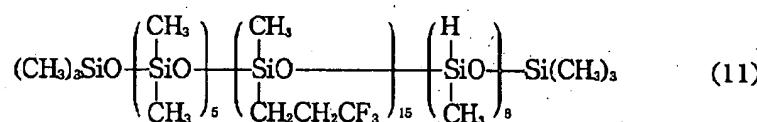
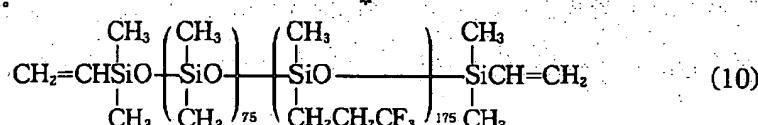
【0058】また、この導電性インク組成物Iをバーオキサイド硬化型シリコーンゴムKE951（信超化学工業社製、JIS A硬度50）の成形硬化シートの接点部（直径3mm）にスクリーン印刷法で厚さ50μmに塗布し、風乾30分後、150℃で60分焼き付け硬化させた。この導電性インク組成物の硬化層は上記成形硬化シートに密着性良く形成され、これを接点キーとして打鍵テストを行ったが、50万回後においても界面剥離は全く見られなかった。

* 【0059】更に、この接点キーのKE951を牛脂中に10日放置後、接点部の接触抵抗値を測定したところ、初期の4%上昇しているに過ぎず、接点機能は充分に果たすことができた。なお、以上の結果を表1にまとめて示す。

20 【0060】〔実施例2〕実施例1のトリフルオロプロピル基を有するビニル基含有オルガノポリシロキサンの代わりに下記式(10)で示されるオルガノポリシロキサン（粘度58.00cS）を100部使用し、架橋剤を下記式(11)で示される化合物21、5gに代えた以外は実施例1と同様にして導電性インク組成物IIを調製した。

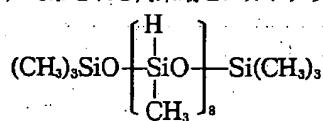
【0061】

【化1-3】



【0062】得られた導電性インク組成物IIの体積抵抗率、打鍵テスト、牛脂によるテストを上記と同様に行つた。結果を表1に示す。

【0063】〔比較例〕実施例1のトリフルオロプロピル基を有するビニル基含有オルガノポリシロキサンの代わりに下記式(12)で示される両末端ビニルジメチル※



【0065】得られた比較組成物の体積抵抗率、打鍵テスト、牛脂によるテストを上記と同様に行った。結果を表1に示す。

※シリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサン（粘度140.000cS）を100部使用し、架橋剤として上記式(8)の化合物21、8gを添加した以外は実施例1と同様にして比較組成物を調製した。

【0064】

【化1-4】

【表1】

		導電性インク 組成物 I	導電性インク 組成物 II	比較組成物
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		1.1	1.2	1.5
打錠テスト		10万回OK	10万回OK	10万回OK
接触抵抗 (Ω)	初期	65	82	85
	牛脂10日後	68	90	1600

【0067】表1の結果より、本発明の耐油脂性導電インク組成物は、絶縁性シリコーンゴムとの密着性、接着性に優れている上、人脂の浸透防止硬化に優れていることが確認された。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 09 D 11/00 P S V 7415-4 J
 H 01 B 1/22 A 7244-5 G